

# 10TCam - ESTUDIOS DE ADSORCION DE NONILFENOL POLIETOXILADO EN CARBÓN ACTIVO Y LIGNITO EN AGUAS PREVIAMENTE TRATADAS CON TRATAMIENTO BIOLÓGICO

ARTURI T. S.<sup>1</sup>, ZARITZKY, N. E.<sup>1,2</sup>, CONTRERAS E. M.<sup>3</sup>

**1. CIDCA (CONICET-CCT y Universidad Nacional de La Plata). 47 y 116 – (1900) La Plata, Argentina.**

**E-mail: arturitatiana@gmail.com**

**2. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata. 1 y 47 - (1900) La Plata, Argentina**

**3. INTEMA (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata). Av. Juan B. Justo 4302 - (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina**

## Resumen

La degradación del nonilfenol polietoxilado ( NPEOx ) en las plantas de tratamiento de aguas convencionales y en el medio ambiente comienza con el acortamiento de la cadena etoxilada, generando compuestos NPEOx de cadena corta más persistentes y tóxicos. Por lo tanto, es necesario un tratamiento eficaz para eliminar los NPEOx. Hoy en día existe una preocupación en todo el mundo para el desarrollo de tecnologías alternativas de reutilización del agua. En este contexto, los tratamientos combinados biológicos y físicos se consideran una tecnología de tratamiento de agua altamente competitiva para la eliminación de estos contaminantes orgánicos no tratables mediante técnicas convencionales debido a su alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. La eliminación de estos contaminantes exclusivamente por tratamientos por adsorción resultan costosos, pero su combinación con un tratamiento biológico podría reducir los costos operativos del proceso. Este estudio es el primer informe sobre la eliminación de adsorción de NPEOx de agua previamente sometida a tratamiento biológico. La cantidad de material adsorbente se reduce más de 3 veces, si el tratamiento biológico de aguas residuales que contienen NPEOx se realiza en la etapa previa a la adsorción química. Los procesos tradicionales de remoción de contaminantes de agua residuales presentan dificultades en la remoción de los NPEOx de las aguas, debido a sus características hidrofóbicas e hidrofílicas. Esta doble afinidad disminuye sustancialmente la efectividad de los tratamientos de aguas residuales tradicionales, es por ello que la combinación de los procesos de oxidación biológica en reactores de barros activados y procesos fisicoquímicos de adsorción lograron remover estos compuestos.

## 1. Introducción

Varios compuestos orgánicos sintéticos, los cuales han sido clasificados como disruptores endócrinos (EDC), se detectan comúnmente en las aguas residuales municipales y en ecosistemas acuáticos (Birkett and Lester 2003, Lee et al. 2013, Gatidou et al. 2007). Entre estos, nonilfenol polietoxilado (NPEOx, donde x indica el número de unidades etoxi) presente un significativo interés debido a su uso extensivo y a sus propiedades fisicoquímicas y toxicológicas. NPEOx, en especial NPEO9, son un grupo importante de agentes tensioactivos no iónicos ampliamente utilizados en numerosos productos comerciales y domésticos, incluyendo detergentes, productos

cosméticos, pinturas a base de agua, tintas y textiles (Birkett and Lester 2003). Varios estudios han demostrado que las transformaciones de NPEOx de cadena larga que ocurren en el sistema de alcantarillado y en el medio ambiente resultan en la acumulación de intermediarios metabólicos de cadena corta incluyendo nonilfenol monoetoxilado (NPEO1) y nonilfenol dietoxilado (NPEO2) o carboxilados NPECx (Ahel et al. 1994). Debido al hecho que estos compuestos han sido descritos como causantes de una serie de respuestas estrogénicas en los organismos acuáticos, han sido clasificados como disruptores endocrinos (EDC) por varias organizaciones. Los métodos actuales de tratamiento por sí solos no son suficientes para eliminar estos compuestos de las aguas residuales. Por lo tanto una combinación de métodos de tratamiento físico-químicas y biológicas podrían ser prometedores para eliminar estos contaminantes con alta eficiencia (Liu et al. 2009). Para este propósito, la adsorción con carbón activado es el método físico-químico más comúnmente utilizado para eliminar estos compuestos. Sin embargo, el carbón activado es un producto costoso. Los científicos e ingenieros medioambientales han considerado algunos biosorbentes naturales como adsorbentes alternativos de bajo costo. Diversos biosorbentes naturales se han propuesto para la eliminación de contaminantes a partir de soluciones acuosas, incluyendo corteza y virutas de madera, el quitosano, la turba, el bagazo de la caña de azúcar, paja, las cáscaras de arroz, bambú activado, y otros (Sineva 2014). Sin embargo, las capacidades de adsorción obtenidos con estos adsorbentes plantean cuestiones con respecto a su eficiencia y regeneración. El carbón es una roca sedimentaria organógena, ligera, muy rica en carbono que procede de la fosilización de restos orgánicos vegetales y que se utiliza como combustible fósil. La forma de clasificación de los carbones más empleada es en función de su contenido en carbono o grado de carbonificación. De menor a mayor contenido en carbono se distinguen: Turba (45-60% C), Lignito (60-75% C), Hulla (80-90% C) y Antracita (95% C), Aunque el lignito se ha utilizado para preparar carbones activados (Fingueneisel et al. 1999), la literatura es escasa con referencia a su aplicación directa para ser utilizadas en procesos de adsorción, ofreciendo una buena alternativa en relación a su eficiencia y costo. El objetivo de este trabajo fue analizar y comparar la eficiencia de remoción de NPEOx de aguas residuales, utilizando el proceso de adsorción sobre carbón activo o sobre lignito y considerando dos situaciones: a) en aguas que no han sido sometidas previamente a tratamiento biológico; b) en con tratamiento biológico previo en reactores de barros activados

## **2. Materiales y Métodos**

### **2.1. Reactivos**

Se utilizaron los tensioactivos no iónicos Igepal CO-520, Igepal CO-630 y Igepal CO-720 que tienen un promedio de cinco, nueve y doce unidades etoxi (Sigma-Aldrich, Milán, Italia) respectivamente. Como adsorbentes se utilizaron lignito y carbon activado Las muestras ligníticas utilizados en este estudio se obtuvieron de plantas de energía Soma en Turquía. El lignito es carbón que se formó por compresión a partir de la turba a poca profundidad y temperaturas inferiores a 100°C. El carbón activado fue suministrado por Brascarbo Agroindustrial Ltda. (Paraná Brasil) y se identificó como 061 CLARIMEX CAE (carbón activado con ácido fosfórico a 400 °C)

### 2.3. Determinaciones analíticas

La concentración de la NPEOx se determinó por el método de yodo- yoduro, que implica la formación de un complejo coloreado entre el tensioactivo no iónico y el reactivo de yodo - yoduro de (Baleux 1972). La formación de color se produce por reacción de yodo con la cadena etoxilada. El análisis de los NPEOx se realizó mediante la adición de 0,25 ml de la solución de KI3 ( 2 % de yoduro de potasio y 1 % de yodo ) a 10 ml de las muestras acuosas (1-20 ppm no iónico ) y la absorbancia se midió a 505 nm. Para este propósito se obtuvo una curva de calibración que se utilizó para determinar las concentraciones NPEOx . La identificación y cuantificación de los oligómeros fue realizada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las muestras se centrifugaron previamente durante 5 min a 13000 rpm (Eppendorf 5415C); se realizó una dilución 50:50 acetonitrilo / agua (AcN/H2O v / v) de la fase soluble para mantener en solución todos los oligómeros, luego se filtró (Milipore, 0,45  $\mu$ m). Además, se realizaron 2 extracciones con dicho solvente para examinar la adhesión de oligómeros a la biomasa. El sistema de HPLC utilizado en el presente trabajo consistió en dos bombas y un inyector (Waters, modelo 1525) acoplado con un detector de arreglo de diodos UV-visible (Waters, modelo 2998) que funciona a 225 nm. Los oligómeros presentes en las soluciones estándar NPEOx se separaron usando una columna de 5m Symmetry C8 (4,6 mm  $\times$  150 mm), el volumen de inyección fue de 50  $\mu$ l y el caudal fue de 0,5 ml / min. Se utilizó una fase móvil de AcN/H2O 70:30 v / v en modo isocrático. La temperatura de la columna fue controlada a 30°C (Arturi et al. 2013)

### 2.2. Experimento de biodegradación en reactor de lodos activados

El bio-reactor de barros activados discontinuo utilizado durante el cultivo de microorganismos estaba constituido por un vaso cilíndrico de vidrio borosilicato de 1.5 L con 1.0 L de volumen de trabajo. La aireación se proporcionó en la parte inferior del reactor a través de un difusor de aire a 2 l min<sup>-1</sup>; el oxígeno disuelto (DO) se mantuvo por encima de la concentración de 4 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Se agitó en forma continua a 300 rpm. Lodos activados aclimatadas a fenol fueron el inóculo del experimento de biodegradación que contenía un medio de cultivo con 500 mg/L de Igepal 630 como la única fuente de carbono, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500 mg L<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 500 mg L<sup>-1</sup>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 250 mg L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 25,2 mg L<sup>-1</sup>, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 2,52 mg L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub> 2 mg L<sup>-1</sup>, FeCl<sub>3</sub> 1,2 mg L<sup>-1</sup>, el pH se ajustó a 7,0  $\pm$  0,05. Se cuantificó la biooxidación de los oligómeros individuales durante 55 hs en los mismos reactores. El sobrenadante obtenido luego del tratamiento biológico fue almacenado.

### 2.3. Experimentos de adsorción

Se realizaron estudios de la cinéticas de adsorción en batch a temperatura ambiente ( 25  $\pm$  1 ° C ) y al pH natural de 8,0. Una cantidad definida de muestra de carbón y 100 ml de solución NPEOx de concentración inicial conocida se colocaban en un Erlenmeyer de 250 ml que se colocaba en un agitador IKA de Laborteck - KS125 a 600 rpm. La temperatura se ajustó cuando fue necesario. Alícuotas de las muestras fueron tomadas a intervalos de tiempo preestablecidos de 10, 30 minutos, 1, 3, 6, 24 , 30 y 48 horas. Estas suspensiones se filtraron usando filtros de jeringa de Sartorius Minisart RC 25 , 0,45 m y se analizaron las soluciones de sobrenadante.

Además se analizó la adsorción de soluciones de 300 mgNPEOx / L con diferentes concentraciones de adsorbentes. Luego de 50 horas, se tomaron muestras de estas

suspensiones utilizando filtros de jeringa de Sartorius Minisart RC 25 , 0,45 um y se analizaron las soluciones de sobrenadante.

### 3. Resultados

#### 3.1. Adsorción de NPEOx de las soluciones

##### 3.1.1. Efecto de tipo de adsorbato

Los ensayos de adsorción se realizaron con 3 g de carbón activo o 150 g de lignito utilizando soluciones de 300 mg / L de NPEO12, NPEO9 y NPEO5. Estos experimentos se llevaron a cabo en función del tiempo y se presentan en la Figura 1a-b.

Como se ve en la Figura 1-a la adsorción de NPEO5 sobre carbón activado es cerca de 98% en aproximadamente 50 horas. La adsorción de NPEO9 y NPEO12 con mayores proporciones de grupos etoxilados, es de alrededor del 90%. En el caso de lignito (Figura 1-b), los porcentajes de adsorción fueron de alrededor de 99% para NPEO5 y el 84% para NPEO12.

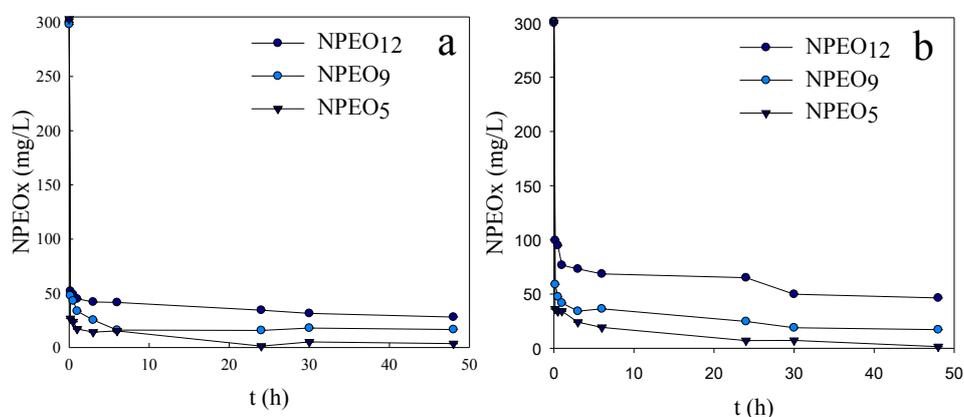


FIGURA 1. Adsorción NPEO<sub>12</sub> , NPEO<sub>9</sub> y NPEO<sub>5</sub> en: a) Carbón activo b ) Lignito

##### 3.1.2. Efecto de la concentración de adsorbente

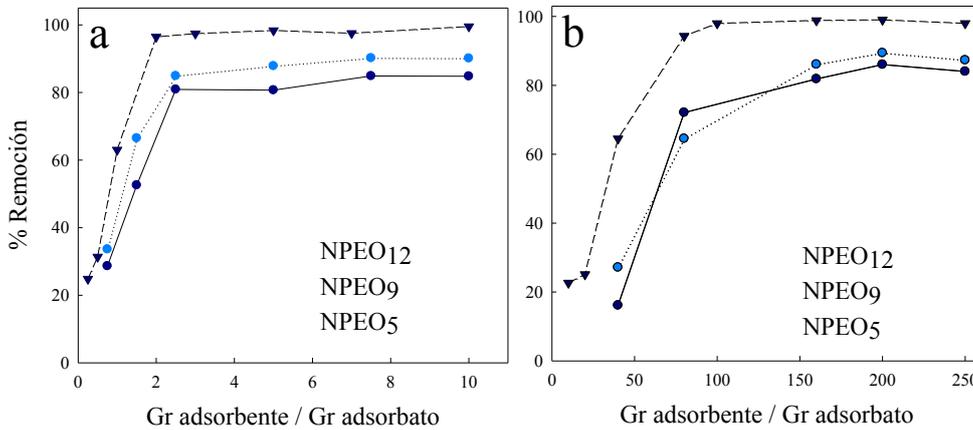
Hay que explicar qué tamaños tenían las partículas de lignito y de carbon activado. Hay que caracterizarlos fisicoquimicamente es muy importante

Pruebas similares se realizaron también con diferentes concentraciones de materiales adsorbentes ( carbón activado y lignito) y los resultados se presentan en la Figura 2. La adsorción máxima de NPEO5 se obtuvo con 2 g de carbón activo por gramo de adsorbente. Sin embargo, la adsorción máxima de NPEO12 y NPEO9 se logró por 7,5 g de carbón activo por gramo de adsorbato. Este valor es 3,75 veces más que la que se necesita para la adsorción de NPEO5. Para obtener un 99% de adsorción de NPEO5 se requirió 100 g de lignito por gramo de adsorbato, para un 85% de adsorción de NPEO12 y NPEO9 fueron necesario 160 a 200 gramos de lignito por gramo de adsorbato.

### 3.2. Biodegradación de NPEOx en reactores de barros activados

El consorcio microbiano fue capaz de utilizar la mezcla NPEO9 como única fuente de carbono y energía. El consumo comenzó casi de inmediato, sin una fase de latencia significativa. Las Figuras 3 a y b ilustran la variación de cada oligómero durante la prueba, en la fase soluble y la fase insoluble. La degradación NPEOx comienza con la

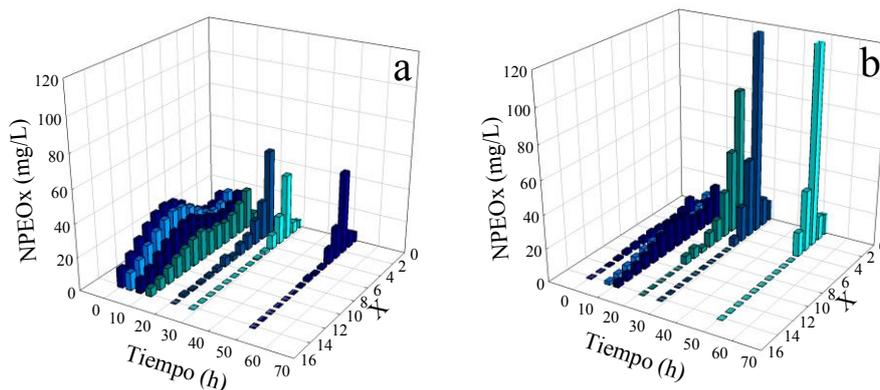
eliminación gradual de los compuestos de mayor número de grupos etoxilo (EO) . Las primeras reacciones de degradación son rápidas; NPEOx con más de ocho unidades de EO se degradan con una eficiencia de más del 90%. Sin embargo, se detectó un incremento de los productos de degradación como NPEO2, NPEO1 que son conocidos disruptores endocrinos.



**FIGURA 2:** Porcentaje de eliminación de NPEOx con diferentes concentraciones de a) Carbón activo b) Lignito

El mecanismo dominante es el acortamiento de la cadena etoxilada, hasta que sustancialmente todo el NPEOx de partida se ha convertido en NPEO2 (Nonil fenol dietoxilado)

Los resultados demuestran que para cada mmol de NPEOx produjo 0,47 mmol de NPEO2; Además, el 77% de ella se acumula en la fase insoluble, posiblemente adsorbido en la biomasa. Esto muestra que se requieren otros métodos complementarios para la eliminación de los metabolitos generados durante la biodegradación.



**FIGURA 3:** Evolución en la distribución de homólogos durante el tratamiento biológico de NPEOx en a) fase soluble y b) fase insoluble

### 3.3. Remoción de NPEOx por adsorción en aguas no tratadas y aguas tratadas biológicamente

Se realizaron estudios de adsorción, utilizando las aguas sometidas a tratamiento biológico y los resultados se compararon con los obtenidos en aguas no tratadas previamente en reactores de barros activados. Los porcentajes de remoción obtenidos se presentan en las Figuras 4, 5 y 6 en función del tiempo y en función de la relación gr de adsorbente/gr de adsorbato respectivamente.

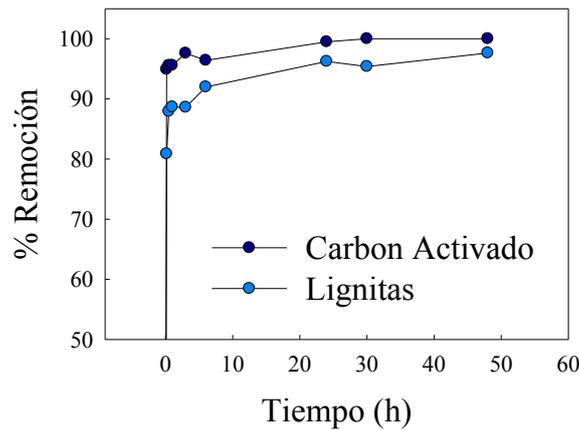
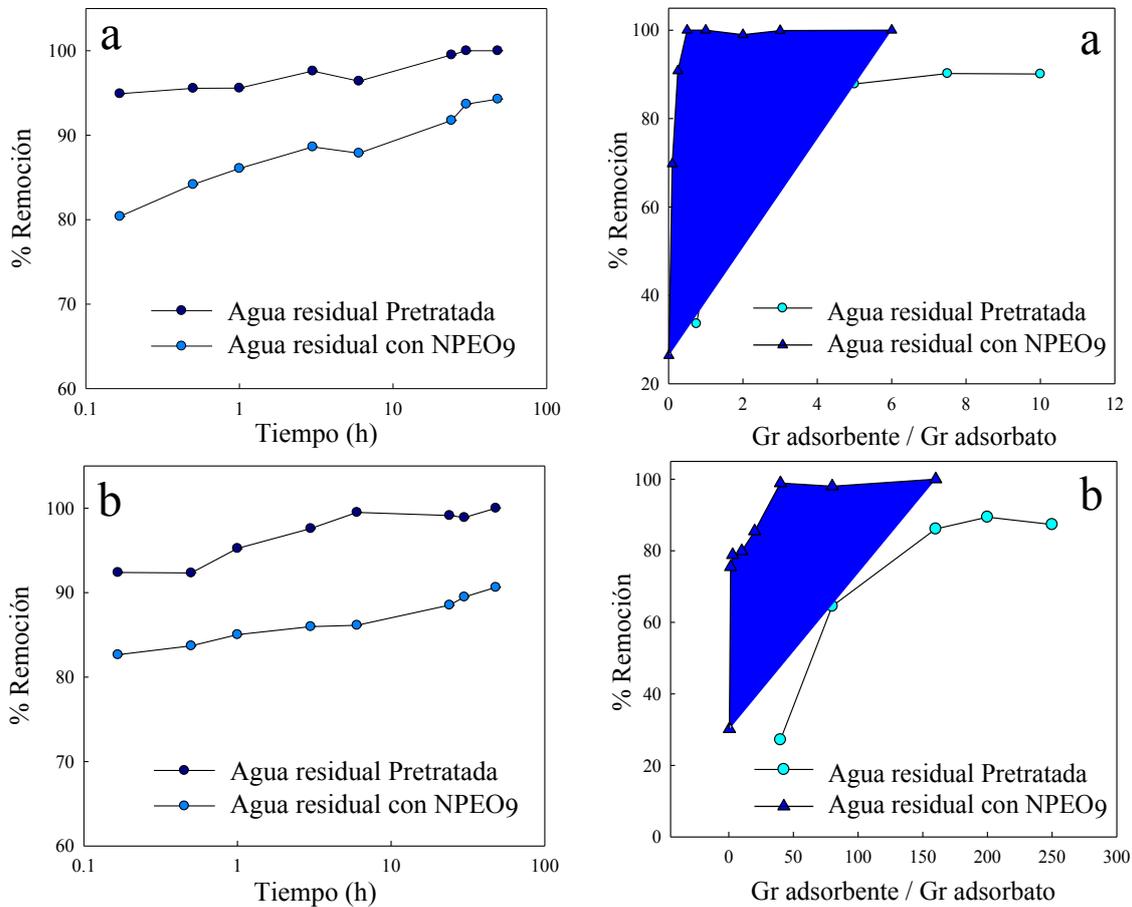


FIGURA 4: Porcentaje de remoción de NPEOx a partir de aguas sometidas previamente a tratamiento biológica y luego a la adsorción en carbón activado y lignito



**FIGURA 5:** Porcentaje de remoción de NPEO9 por adsorción en función del tiempo a partir de agua previamente sometida a tratamiento biológico (agua residual preratada) y no tratada en :a) Carbón Activado b ) Lignito

**FIGURA 6:** Porcentaje de remoción de NPEO9 por adsorción a partir de agua previamente sometida a tratamiento biológico (agua residual preratada) y no tratada utilizando distintas concentraciones de :a) Carbón Activado b) Lignito

La Fig. 5 muestra que la cinética de remoción por adsorción prácticamente no se modifica. A partir de la Fig. 6 se puede observar que la cantidad de material adsorbente necesario es mayor en el caso de agua no tratada previamente por métodos biológicos para obtener una remoción equivalente. Usando aguas no tratadas el porcentaje máximo de remoción por adsorción utilizando lignito fue de 90% mientras que en el caso de aguas que fueron previamente tratadas con métodos biológicos se pudo llegar a una remoción del 100% con una reducción de la cantidad de adsorbente entre de 3 a 16 veces.

#### 4. Conclusiones

- La adsorción de NPEO9 en batch tuvo una eficacia del 90% utilizando carbón activo y 85% con lignito
- NPEO9 se biodegradan con una eficiencia del 90%. Sin embargo, se detectó un aumento de los productos de degradación tóxicos como NPEO2, NPEO1.
- La adsorción de NPEO9 de aguas previamente sometidas a tratamiento biológico tiene una eficiencia del 99%, incluso con adsorbentes más económicos como el lignito
- La cantidad de material utilizado como adsorbente se reduce de 3 a 16 veces, si el tratamiento biológico de aguas residuales que contienen NPEO9 se realiza como etapa previa a la adsorción química.

La combinación de métodos de tratamiento ofrece una alternativa para la eliminación eficiente de NPEOx y podría ser considerado como una tecnología de tratamiento de agua altamente competitiva para la eliminación de estos contaminantes orgánicos que no son tratables mediante técnicas convencionales.

#### Referencias

- Ahel, M., Giger, W. and Koch, M. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28(5), 1131-1142.
- Arturi, T.S., Zaritzky, N.E. and Contreras, E.M. (2013) Simple High-Performance Liquid Chromatography–Ultraviolet Method To Quantify the Molecular Size Distribution of Nonylphenol Ethoxylates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(4), 1327-1333.
- Birkett, J.W. and Lester, J.N. (2003) *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*, CRC Press.
- Baleux, B. (1972) *Surfactant Biodegradation*
- Finqueneisel, G., Zimny, T., Albinia, A., Siemieniowska, T., Vogt, D. and Weber, J.V. (1999) 99/00114 Cheap adsorbent. Part 1: active cokes from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation. *Fuel and Energy Abstracts* 40(1), 12.
- Gatidou, G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S. and Lekkas, T.D. (2007) Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol

ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1138(1–2), 32-41.

Lee, C.-C., Jiang, L.-Y., Kuo, Y.-L., Hsieh, C.-Y., Chen, C.S. and Tien, C.-J. (2013) The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems. *Chemosphere* 91(7), 904-911.

Liu, Z.-h., Kanjo, Y. and Mizutani, S. (2009) Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of The Total Environment* 407(2), 731-748.

Sineva, A. (2014) *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*. Fanun, M. (ed), pp. 143-171, Elsevier, Amsterdam.